



## AUSLEGESCHRIFT

1 245 006

Int. Cl.:

C 09 c

Deutsche Kl.: 22 f - 9

Nummer: 1 245 006

Aktenzeichen: D 47694 IV a/22 f

Anmeldetag: 9. Juli 1965

Auslegetag: 20. Juli 1967

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von röntgenamorphen, in Wasser unlöslichen und praktisch neutral reagierenden, vorwiegend aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd, Natriumoxyd und Wasser bestehenden Pigmenten durch Fällung.

Es sind bereits gefällte Pigmente dieser Zusammensetzung im Handel. Sie dienen vorzugsweise zur Aufhellung von Papier und zur Verbesserung der Deckfähigkeit von Dispersionsfarben. Nachteilig ist jedoch hierbei ihre hohe Alkalinität, welche durch das im Niederschlag gebundene Natriumoxyd verursacht ist.

Es ist nach der deutschen Auslegeschrift 1 005 215 bekannt, Niederschläge mit Pigmentcharakter dadurch zu erhalten, daß die auf bestimmte Konzentration verdünnten Reaktionsteilnehmer unter heftigem Rühren vereinigt werden. Der Fällprozeß findet bei einer Temperatur von 26 bis 30°C und pH-Werten zwischen 8 und 12 in ungefähr 15 Minuten statt. Am Schluß der Fällung wird auf pH 9,5 eingestellt. Das Volumen des vorgelegten wäßrigen Mediums soll mindestens die Hälfte der Summe der Volumina der zugegebenen Lösungen betragen. Die Reaktionssuspension wird am Ende der Fällung auf einen pH-Wert zwischen 8 und 9,5 gebracht. Die so hergestellten Natriumaluminiumsilicate weisen, wie die Nachprüfung ergab, in 4ge-  
wichtsprozentiger wäßriger Suspension pH-Werte von 10,5 bis 11,5 auf.

Wird ein derartig alkalisches Pigment der Papiermasse zur Verbesserung der optischen Eigenschaften des Papiers zugesetzt, so kommt es bei der üblichen Leimung des Papiers durch Zusatz von Alaun zu erhöhtem Alaunverbrauch, der zur Vergilbung des Papiers beitragen kann.

In Dispersionsfarben, die beispielsweise Polyvinylacetatdispersionen als Bindemittel enthalten, führen basische Pigmente zu Verdickung und Koagulation und damit zum Unbrauchbarwerden der Farben.

Der Erfindung lag die Aufgabenstellung zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von röntgenamorphen, in Wasser unlöslichen und praktisch neutral reagierenden, vorwiegend aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd, Natriumoxyd und Wasser bestehenden Pigmenten durch Fällung aus Alkalisilicat- und Aluminiumsulfatlösungen anzugeben, durch welche sich bei ihrer Anwendung in der Papierverarbeitung und Farbenherstellung die vorgenannten Nachteile vermeiden lassen und welche darüber hinaus den Silicatpigmenten des Handels in der Verbesserung der optischen Eigenschaften des Papiers überlegen sind.

Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, daß die Reaktionsteilnehmer langsam innerhalb eines Zeitraumes von etwa 30 Minuten bis etwa

## Verfahren zur Herstellung eines Natriumaluminiumsilicat-Pigmentes

## Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt  
vormals Roessler, Frankfurt/M., Weißfrauenstr. 9

## Als Erfinder benannt:

Peter Nauroth, Wesseling

## 2

10 Stunden einer wäßrigen Vorlage entweder gleichzeitig oder nacheinander bei Temperaturen von 50 bis 100°C unter Rühren und Einhaltung eines pH-Wertes von etwa 10 bis 12 zugeführt werden und die Suspension am Ende der Fällung bei den gleichen Temperaturen durch Zusatz von Aluminiumsulfat und/oder Mineralsäure auf pH-Werte von etwa 1,5 bis etwa 8 eingestellt wird.

Setzt man verdünnte Alkalisilicatlösung mit verdünnter Aluminiumsalzlösung bei Raumtemperatur unter Einhaltung eines alkalischen pH-Wertes des Gemisches um, so entstehen im allgemeinen gallertartige Niederschläge, die nach dem Auswaschen und Trocknen wegen ihrer Härte und ihrer Transparenz nicht als Pigmente in den obengenannten Anwendungsgebieten benutzt werden können. Erhöht man andererseits die Konzentration der Reaktionsteilnehmer unter den vorgenannten Bedingungen, so daß sich ein Pigmentkonzentration von mehr als 70 g/l, bezogen auf das bei 105°C getrocknete Pigment, ergibt, so kann der ganze Behälterinhalt erstarren oder klumpig werden.

Durch die erfindungsgemäße langsame Fällung bei stark erhöhter Temperatur, insbesondere 50 bis 100°C, und durch den Zusatz von Aluminiumsulfat und/oder Mineralsäure zur Suspension am Ende der Fällung ebenfalls bei erhöhter Temperatur treten überraschenderweise die vorgenannten Nachteile nicht auf, und man erhält dagegen ein Natriumaluminiumsilicat, welches sich infolge seiner röntgenamorphen und praktisch neutralen Beschaffenheit in vorteilhafter Weise als Pigment zur Aufhellung von Papier und zur Verbesserung der Deckfähigkeit von Dispersionsfarben eignet.

Es ist dabei gleichgültig, ob zur Fällung die gesamte Alkalisilicatlösung vorgelegt wird und die Aluminiumsulfatlösung hinzuläuft oder ob nur ein Teil der Alkalisilicatlösung zusammen mit Wasser vorgelegt wird und die restliche Silicatlösung gemeinsam mit

der Aluminiumsulfatlösung bei alkalischen pH-Werten eingespeist wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird gerade so viel Wasser vorgelegt, daß der Rührer die Flüssigkeit von Anfang an, d. h. ein Fünftel bis ein Zehntel des Volumens der zufließenden Reaktionslösungen, erfaßt. Da die Suspension jederzeit dünnflüssig bleibt, reichen zum Mischen normale, langsamlaufende Blatt- oder Gitterrührer aus. Als Alkalisilicat wird das wohlfeile, handelsübliche Natron-Wasserglas mit einem Molverhältnis  $\text{Na}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 3,36$  bevorzugt. Es liefert erstklassige Pigmente. Es können aber auch Natriumsilicate mit anderem Molverhältnis sowie Kaliumsilicate verwendet werden.

Untersuchungen zeigten, daß Niederschläge mit Pigmenteigenschaften dann entstehen, wenn die elektronenmikroskopische Primärteilchengröße 25 bis etwa 100 Millimikron beträgt und die Primärteilchen zu Haufwerken von 200 bis etwa 1200 Millimikron Größe vereinigt sind.

Diese Teilchengröße und Aggregation wird erfindungsgemäß besonders leicht erhalten, wenn die Fällung langsam und bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Praktisch werden Fällzeiten von etwa 30 Minuten bis etwa 10 Stunden je nach Größe des Fällbehälters und Qualität des Pigmentes bei Temperaturen von 50 bis 100°C benötigt. Die Konzentration der Reaktionsteilnehmer soll so eingestellt werden, daß die Suspension am Ende der Fällung 20 bis 150 g/l Pigment, bezogen auf die bei 105°C getrocknete Substanz, enthält.

Es werden 730 g eines weichen, voluminösen Pulvers mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Schüttgewicht, g/l .....	130
pH-Wert der 4gewichtsprozentigen wäßrigen Aufschlämmung .....	6,5
BET-Oberfläche, m <sup>2</sup> /g .....	440
SiO <sub>2</sub> , Gewichtsprozent .....	76,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Gewichtsprozent .....	5,9
Na <sub>2</sub> O, Gewichtsprozent .....	3,0
Glühverlust, Gewichtsprozent .....	14,6

### Beispiel 2

In einem geschlossenen, mit Rückflußkühler versehenen, 30 l fassenden Rührbehälter aus säurebeständigem Stahl werden 4,2 l Wasser vorgelegt.

Die Vorlage wird mit einem Gasbrenner indirekt auf 60°C erhitzt und während der Fällung auf dieser Temperatur gehalten. Nun wird eine auf 13 Gewichtsprozent Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt verdünnte Lösung von Wasserglas (Molverhältnis 1 : 3,36) zugesetzt und, sobald in der Vorlage der pH-Wert 12 erreicht ist, eine Aluminiumsulfatlösung mit 1,4 Gewichtsprozent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt an einer anderen, der Einflußstelle der Silicatlösung gegenüberliegenden Stelle zufließen gelassen. Die miteinander reagierenden Lösungen werden mittels Strömungsmesser so dosiert, daß in 100 Minuten 12,6 l Silicatlösung und 11,6 l Aluminiumsulfatlösung eingetragen sind. Die Suspension wird mit einem Blattrührer, Durchmesser 20 cm, Höhe 5 cm, 50 bis 70 Umdrehungen pro Minute geführt. Während der Fällung wird durch Regelung der Zulaufgeschwindigkeit der Aluminiumsulfatlösung im Medium ein pH-Wert von etwa 12 aufrechterhalten.

Die bei Raumtemperatur und rascher Fällung erhältlichen Teilchen haben demgegenüber Durchmesser von 10 bis 20 Millimikron. Die daraus gebildeten Sekundäraggregate zerfallen beim Ansäuern leicht unter Verlust der Pigmenteigenschaften.

Die nach dem beanspruchten Verfahren hergestellten Aggregate, bestehend aus Primärteilchen von 25 bis 100 Millimikron, bleiben demgegenüber auch bei starkem Ansäuern erhalten, und ihre Wirkung wird eher noch verbessert.

### Beispiel 1

In einem geschlossenen, mit Rückflußkühler versehenen, 30 l fassenden Rührbehälter aus säurebeständigem Stahl werden 5,4 l verdünntes, handelsübliches Natronwasserglas (Molverhältnis 1 : 3,35; Dichte 1,115) vorgelegt.

Die Vorlage wird indirekt mit einem Gasbrenner auf 90°C erhitzt und während der gesamten Dauer des Prozesses auf dieser Temperatur gehalten.

Es werden dann innerhalb 75 Minuten 10,3 l Aluminiumsulfatlösung, Dichte 1,025, unter Rühren mit einem Blattrührer eingetragen. Anschließend wird die Suspension bei 90°C unter Rühren tropfenweise mit 128 ml einer 1 : 1 verdünnten Schwefelsäure versetzt, bis ein pH-Wert von 2,8 erreicht ist.

Der Niederschlag wird abfiltriert, durch Waschen mit Wasser von den bei der Reaktion entstandenen Salzen und überschüssiger Säure befreit, bei 105°C getrocknet und auf einer Stiftmühle vermahlen.

Nach Ablauf von 100 Minuten ist die Fällung beendet. Die Suspension wird bei 60°C durch Zusatz von Aluminiumsulfatlösung auf pH 6 eingestellt. Das Rühren wird noch 15 Minuten lang fortgesetzt. Die Suspension enthält 75 g Pigment pro Liter (bei 105°C getrocknet.)

Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, bei 105°C getrocknet und auf einer Stiftmühle vermahlen.

Man erhält 2100 g eines feinen weißen Pulvers mit folgenden Eigenschaften:

Schüttgewicht, g/l .....	70
pH-Wert der 4gewichtsprozentigen wäßrigen Aufschlämmung .....	7,5
BET-Oberfläche, m <sup>2</sup> /g .....	260
Mittlere elektronenmikroskopische Primärteilchengröße, Millimikron .....	30

Die Primärteilchen sind nach dem elektronenmikroskopischen Befund zu Sekundäraggregaten von 0,2 bis 2 Mikron, im Mittel 1 Mikron, vereinigt. Kristallstruktur: Röntgenamorph.

Die folgende Tabelle zeigt die Überlegenheit des erfindungsgemäß hergestellten Pigmentes gegenüber handelsüblichen Calcium- und Aluminiumsilicaten.

Optische Eigenschaften eines mit 4 Gewichtsprozent gefüllten Papierblattes, gemessen mit einem elektrischen Remissionsphotometer bei einer Lichtwellenlänge von 460 mμ.

Stoff	Alaunbedarf <sup>(1)</sup> g/Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /kg Pigment	Weißgehalt		Transparenz · 10 <sup>3</sup> ( <sup>(4)</sup> )
		R <sub>0</sub> ( <sup>(2)</sup> )	R <sub>∞</sub> ( <sup>(3)</sup> )	
Handelsübliches Calciumsilicat I .....	466	75,2	87,8	4,85
Handelsübliches Calciumsilicat II .....	510	75,8	87,8	4,98
Handelsübliches Aluminiumsilicat I .....	118	75,7	89,1	5,67
Handelsübliches Aluminiumsilicat II .....	108	74,3	89,1	6,42
Nach Beispiel 2 der Erfindung hergestelltes Aluminiumsilicat .....	50	78,0	89,2	4,23

(<sup>(1)</sup>) 4 g Füllstoff mit dest. H<sub>2</sub>O auf 100 ml aufgefüllt. Aluminiumsulfatlösung 50 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/l bis pH 4,5 in 15 bis 20 Minuten zulaufen gelassen. Automatischer Titrator. Nachreaktionszeit 5 Sekunden.

(<sup>(2)</sup>) Remission eines Papierblattes über einer schwarzen Unterlage.

(<sup>(3)</sup>) Remission einer Papierschicht von solcher Dicke, daß kein Licht durchdringen kann (= Weißgehalt).

(<sup>(4)</sup>) Die Transparenz wird nach der Formel

$$\frac{m - n}{m + n}$$

bestimmt. Dabei bedeutet

m = Remission eines Papierblattes über einer weißen Unterlage mit bekanntem Weißgehalt (79,8%).

n = Remission eines Papierblattes über einer schwarzen Unterlage mit bekanntem Weißgehalt (0,8%).

Die Opazität eines Papiers ist um so besser, je kleiner der Wert für die Transparenz ist.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Natriumaluminiumsilicat-Pigmentes durch Fällung aus Alkalisilicatlösungen und Aluminiumsulfatlösungen zur Aufhellung von Papier und zur Verbesserung der Deckfähigkeit von Dispersionsfarben, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsteilnehmer langsam innerhalb eines Zeitraumes von etwa 30 Minuten bis etwa 10 Stunden einer wäßrigen Vorlage entweder gleichzeitig oder nacheinander bei Temperaturen von 50 bis 100°C unter Rühren und Einhaltung eines pH-Wertes

von etwa 10 bis 12 zugeführt werden und die Suspension am Ende der Fällung bei den gleichen Temperaturen durch Zusatz von Aluminiumsulfat und/oder Mineralsäure auf pH-Werte von etwa 1,5 bis etwa 8 eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung unter Rühren mit einem Blatt- oder Gitterrührer durchgeführt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällung eine verdünnte Wasserglaslösung mit einem Molverhältnis Na<sub>2</sub>O: SiO<sub>2</sub> = 1:3,36 verwendet wird.